УДК 539.2:669; 539.219.3

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ТЕХНОГЕННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ. Часть 2

Н.Н. Никитенков, И.П. Чернов, Ю.И. Тюрин, Л.Н. Пучкарева

Томский политехнический университет
E-mail: nikitenkov@fnsm.tpu.edu.ru

Выполнен обзор исследований и приведены новые экспериментальные данные авторов по изменениям изотопного состава в приповерхностных слоях твердых тел в процессах ионного распыления, ионного рассеяния, вторичной ионной эмиссии, ионной имплантации, электролизного насыщения изотопами водорода, термодиффузии из внешнего источника, при воздействии на поверхность химически активных растворов. Во всех перечисленных процессах наблюдаются заметные изменения изотопного состава как в приповерхностных слоях, так и в составе вторичных (эмитированных, отраженных) частиц. Исследования выполнены методом вторичной ионной масс-спектрометрии и энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов на образцах молибдена, никеля имплантированного медью, на различных модификациях титана, на тонкопленочных системах титан – алюминий и других. Выявлены общие закономерности в изменениях изотопного состава при различных воздействиях. Обсуждаются возможные механизмы этих изменений.

Введение

В настоящей работе выполнен обзор опубликованных в последние годы работ и приведены новые экспериментальные данные по изменениям изотопного состава в приповерхностных слоях твердых тел в ходе ионного распыления, отражения ионов от поверхности, вторичной ионной эмиссии, ионной имплантации, электролизного насыщения изотопами водорода, термодиффузии из внешнего источника, при взаимодействии поверхности с химически активными растворами. Такие исследования обусловлены потребностью материаловедения, энергетики и других прикладных отраслей знаний, использующих технологии модификации приповерхностных слоев, и занимающихся изучением механизмов миграции атомов, трансформации изотопного состава при различных воздействиях на поверхность. Эти исследования представляют и академический интерес как примеры модельных объектов неравновесных физических систем.

Ранее [1] нами проанализированы изменения изотопного состава в приповерхностных слоях твердых тел в процессах ионного распыления и вторичной ионной эмиссии, при рассеянии ионов от поверхности и ионной имплантации. Целью данного исследования является анализ закономерностей изотопных эффектов при насыщении материалов водородом, термодиффузии и взаимодействии поверхности с химически активными растворами. Проанализированы основные процессы, определяющие изменения изотопного состава в приповерхностных слоях твердых тел.

Экспериментальные результаты и обсуждение

1. Изотопные эффекты при водородном насыщении материалов

Исследования изотопных эффектов при водородном насыщении выполнены нами [2–8] методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на образцах массивного титана с различной кристаллической структурой, на палладии, и на тонкопленочных системах Ti/Al и Ti/керамика. Во всех случаях, при достаточно больших дозах насыщения в приповерхностных слоях наблюдались заметные отклонения от природного изотопного состава, как элементов матрицы, так и примесей, вводимых при насыщении.

На рис. 1–4 представлены результаты исследования системы титан-алюминий до и после насыщения её водородом в электролите $LiOD+D_2O$. Размерности "абс. ед." для ординаты Y на рисунках означают величины пропорциональные абсолютным выходам вторичных ионов.

В результате насыщения существенно изменяется как переходная область "пленка-подложка", так и поверхность пленки. Закономерности этих изменений состоят в следующем:

а) на поверхности пленки формируются соединения, основными элементами которых являются D, H, Li, Ti. В спектрах масс с насыщенного образца присутствуют молекулярные ионы LiD^+, LiH^+ при распылении поверхности на глубину около 200...300 нм (рис. 2), и наблюдается уменьшение выхода ионов Ti^+ (рис. 1);

б) в переходной области пленка-подложка (область глубин от 400 до 800 нм от поверхности пленки Ti, рис. 1) формируются соединения Me_xH_y, Me_xD_y или $Me_xH_yD_z$, где Me – металл (Ti, Al), H – водород, D – дейтерий, *x, y, z* – стехиометрические индексы, величин которых мы пока не знаем. В данных соединениях присутствует алюминий и титан (последний на рисунках не показан). Выход ионов соединений Al (в силу методических особенностей ВИМС) более чем на порядок выше по сравнению с соединениями Ti;

в) наблюдается изотопный эффект в выходах молекулярных ионов (рис. 2): соединения Li_xD_y, Al_xD_y (дейтерийсодержащие) располагаются ближе к поверхности образца, чем соединения Li_xH_y, Al_xH_y (водородсодержащие). Это справедливо как для самой поверхности образца, так и для переходной области пленка-подложка;

г) указанные в п. б) химические соединения интенсивно формируются в приповерхностной области титана и в переходной области пленка-подложка.

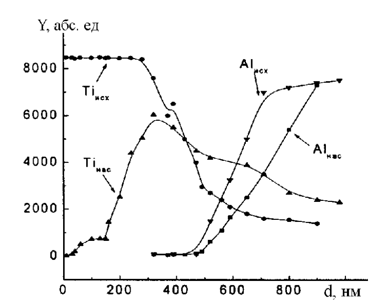


Рис. 1. *Профили титана и алюминия в системе титан-алюминий до и после ее электролитического насыщения изотопами водорода*

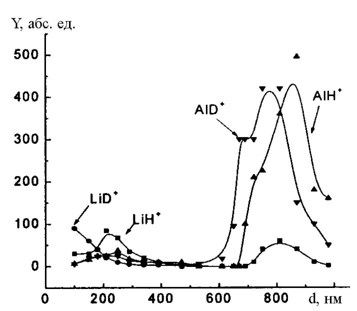


Рис. 2. *Профили водород- и дейтерийсодержащих соединений после электролитического насыщения системы Ti/Al изотопами водорода*

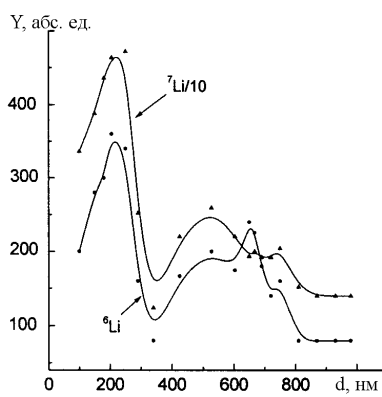


Рис. 3. *Послойные профили выхода вторичных ионов изотопов лития из системы Ti/Al после ее насыщения изотопами водорода*

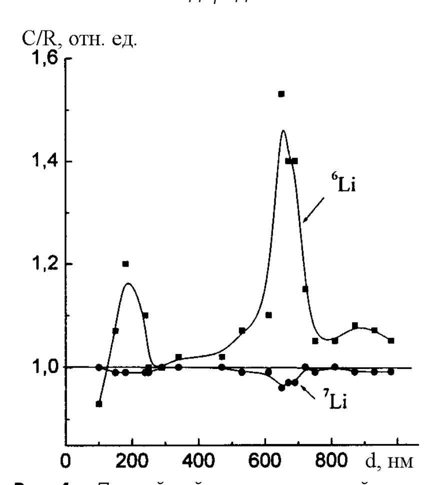


Рис. 4. *Послойный, нормированный к природным распространенностям, изотопный состав лития в системе Ti/Al, насыщенной изотопами водорода*

Рис. 3, 4 иллюстрируют существенные отклонения изотопных концентраций лития от его природных распространенностей в системе Ti/Al после насыщения изотопами водорода. На рис. 3 представлены профили изотопов Li. Максимальное содержание лития наблюдается в пленке, сформированной на поверхности титана, затем практически плато в переходной области плёнка-подложка и спад при выходе зондирующего пучка на подложку алюминия. На глубине 600...700 нм (предшествующей области максимального выхода молекулярных ионов AlH, AlD, LiH) наблюдается выраженный пик в выходе ионов ^{6}Li. Это говорит о нарушении природного соотношения изотопов. Чтобы выявить соотношение изотопов по всей анализируемой глубине были рассчитаны отношения интенсивностей $I_{(^6Li^+)}/I_{(^6Li^+ + ^7Li^+)}$ и $I_{(^7Li^+)}/I_{(^6Li^+ + ^7Li^+)}$ для всех экспериментальных спектров и полученные величины разделены на соответствующие табличные значения природных распространенностей данных изотопов. Результаты указанной обработки представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что для изотопа ^{6}Li наибольшие отклонения (превышение природного содержания) наблюдаются в плёнке, образующейся на поверхности Ti при электролизе и в переходной области "плёнка Ti – подложка Al" ближе к алюминию.

2. Изотопный эффект при термодиффузии меди в никеле

В [3, 6, 8] исследован изотопный эффект при термодиффузии меди в никеле в условиях ползучести материала. В данном случае зернограничная диффузия атомов меди в никеле протекает при наличии внешнего напряжения в температурно-временном интервале нестационарного режима зернограничной диффузии в условиях значительных внутренних напряжений (осмотическое давление). По этим признакам, особенно наличию внутренних напряжений, ситуация при зернограничной диффузии, по-видимому, аналогична соответствующей при насыщении водородом, поскольку водород способствует перераспределению атомов матрицы и примесей и процесс насыщения сопровождается возникновением значительных напряжений. На рис. 5 представлено распределение по глубине изотопного состава меди в никеле после диффузии при ползучести в течение 4 ч при температуре 600 K и нагрузке 10 кг/мм^2. Аналогичные изменения изотопного состава наблюдаются и на других образцах. В указанных условиях происходит значительное перераспределение изотопов. В работе [8] было выявлено качественное подобие рассматриваемого эффекта с изменениями по глубине изотопного состава титана в процессе насыщения водородом системы титан-керамика, а также при насыщении водородом массивных образцов титана и палладия. В том и другом случае эффект имеет место лишь в поверхностном слое (диффузионной зоне). Также наблюдается уменьшение концентрации наиболее распространенного изотопа в диффузионной приповерхностной зоне в смеси изотопов данного элемента. Предельная глубина (около

300 нм), где эффект изменения изотопного состава титана еще обнаруживается, связана с влиянием поверхности на диффузионное перераспределение изотопов. Для диффундирующей в никель меди эффект имеет место в диффузионной зоне развития зернограничной диффузии. У образцов Cu/Ni, не подвергнутых внешнему воздействию, отклонений изотопного состава не наблюдается.

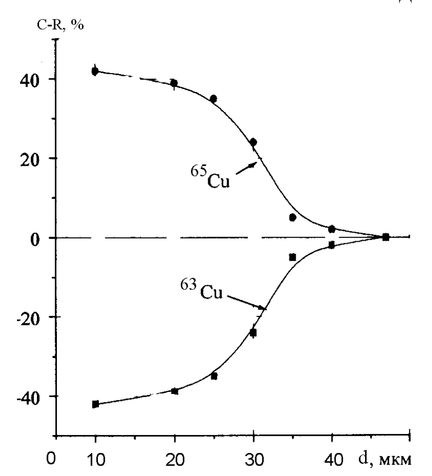


Рис. 5. *Профиль отклонений изотопного состава меди в никеле от природного после диффузии в усфловиях ползучести*

3. Изотопные эффекты при взаимодействии поверхности с химически активными растворами

В работах [9, 10] исследовано влияние электрохимически активированных растворов серной кислоты на состояние реальной поверхности технологических пластин кремния, используемых для производства сверхбольших интегральных схем. Раствор серной кислоты активировали в электролизере из фторопласта с платиновым анодом и графитовым катодом. Зеркальные поверхности пластин кремния обрабатывались активированным раствором во фторопластовой чашке в течение различного времени при комнатной температуре. После воздействия пластины исследовались методом энерго-масс-спектрометрии вторичных ионов (ЭМСВИ) (детали эксперимента в [9, 10]). Результаты исследований, относящиеся к изменению изотопного состава кремния на поверхности пластин кремния после различных обработок представлены в табл. 1.

Таблица 1. *Сравнение концентраций изотопов кремния в потоке вторичных ионов Si^+ при распылении поверхностей пластин кремния, после различных обработок*

А.е.м. изотопа Si	Стандартная распростра-ненность, %	Концентрации изотопов кремния, %		
		Исходный	Обработка 1	Обработка 2
28	92,27	84,4	72,8	76,9
29	4,68	12,0	23,7	19,8
30	3,05	3,6	3,5	3,3

В табл. 1 исходный образец – поверхность пластины кремния механически полированная по высшему классу (до зеркального блеска); обработка 1 – химическая обработка поверхности в смеси Каро (H_2SO_4:H_2O_2); обработка 2 – химическая обработка поверхности в электрохимически активированной H_2SO_4. Из табл. 1 видно, что механическая полировка и химическая обработка полированной поверхности сопровождается заметным увеличением выхода вторичных ионов тяжелых изотопов кремния по сравнению с легкими. Это возрастание не связано с изотопическим эффектом во вторичной ионной эмиссии (ИЭ ВИЭ, см. [1]), поскольку ИЭ ВИЭ уменьшает выход тяжелых изотопов. Отчасти указанное возрастание выхода ионов тяжелых изотопов можно объяснить наложением пиков ^{28}SiH на ^{29}Si и ^{28}SiH + ^{29}Si на ^{30}Si. Но такое объяснение противоречит количественным соотношениям, следующим из табл. 1: концентрации, соответствующие ^{29}Si после полировки и химической обработки выше природных распространенностей ^{29}Si в несколько раз, а то же самое для ^{30}Si всего на 15...20 %. Если бы эти нарушения были обусловлены наложением пиков, должно наблюдаться качественно обратное поведение. В данном случае за нарушения природных распространенностей ответственны способы обработки поверхности. Механизм этих нарушений после химических обработок, вероятно, связан с изотопическим сдвигом энергетических уровней валентных электронов (или химического сродства) атомов-изотопов кремния, аналогично сдвигу уровня ионизации в ИЭ ВИЭ [1].

Другой пример изотопного эффекта при взаимодействии поверхности с химически активными растворами состоит в изменении состава поверхности монокристаллов $LiNbO_3$ до и после их протонно-ионного легирования. Исследования выполнены [11] методом ЭМСВИ. Суть протонно-ионного легирования сводится к обработке поверхности в расплаве бензойной кислоты (C_6H_5COOH) с добавками легирующего элемента (в виде его солей или окислов) при температуре ~200...400 °С в течении нескольких (до 10) ч. В табл. 2 приведены концентрации изотопов лития в потоке вторичных ионов лития, полученные при использовании различных легирующих добавок.

Таблица 2. *Сравнение концентраций изотопов лития в потоке вторичных ионов Li^+ при распылении поверхностей монокристаллов $LiNbO_3$, легированных различными элементами*

А.е.м. изотопа Li	Стандартная распростра-ненность, %	Легирующий элемент					
		Be	Ca	Mn	Ni	Sr	Ba
		Концентрации изотопов лития, %					
6	7,4	4,8	5,7	5,5	6,5	6,8	6,2
7	92,6	95,2	94,3	94,5	93,5	93,2	93,8

Как видно из табл. 2 в этом случае имеет место тот же по направлению эффект, что представлен в табл. 1, то есть, наблюдается обогащение потока вторичных ионов лития тяжелым изотопом. Наблюдается тенденция к возрастанию эффекта с ростом массы легирующих элементов (в таблице они расположены в порядке возрастания их массы).

Как и в случае кремния (табл. 1) наблюдаемые нарушения природных распространенностей не объясняются экспериментальными ошибками. Поскольку при протонно-ионном легировании происходит замещение легирующим элементом либо лития, либо ниобия в решетке $LiNbO_3$ [11], то механизм эффекта вероятно связан с изотопическом смещении уровней валентных электронов.

Заключение

Представленные экспериментальные данные по типу физических процессов можно разделить на три группы.

Первая из них, представленная в [1], связана с распылением поверхности, рассеянием от поверхности и ионной имплантацией. Основная закономерность, наблюдаемая в этих процессах и относящаяся к изотопному составу, связана с обогащением поверхности тяжелыми изотопами элементов, отражаемых от поверхности или распыляемых с поверхности. Причиной этого служат особенности атомных столкновений и электронных взаимодействий в системе атом-поверхность.

Вторая группа процессов связана с диффузией при водородном насыщении и термодиффузией из внешнего источника. Наиболее яркая закономерность, проявляющаяся здесь в случае массивных образцов – это уменьшение концентрации наиболее распространенного изотопа в диффузионной приповерхностной зоне в смеси изотопов данного элемента. Эта закономерность обусловлена энтропийным выравниванием концентраций. В случае тонкопленочных систем предпочтительное накопление более легкого диффундирующего изотопа в сильно дефектных областях (^{6}Li на поверхности и переходной области пленка-подложка, рис. 3, 4) связано с особенностями стимулированной водородом диффузии дефектов и примесей и с предпочтительным закреплением на дефектах атомов с меньшим радиусом.

Третья, наименее изученная нами, группа процессов связана с химическими реакциями на поверхности и в приповерхностных слоях. Основная закономерность здесь – это, как и в первой группе, обогащение поверхности тяжелыми изотопами. Механизм эффекта наиболее вероятно может быть обусловлен изотопическим смещением уровней валентных электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитенков Н.Н., Чернов И.П., Тюрин Ю.И., Пучкарева Л.Н. Изотопные эффекты при техногенных воздействиях на поверхность твердых тел. Часть I // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 9–14.
2. Chernov I.P., Nikitenkov N.N., Puchkareva L.N., Kolobov Yu. R. Change Isotopic Composition of Metals at Deuterium Charge // Cold Fusion (ICCF-7): Proc. of the 7th Intern. Conf. – Vancouver. – Copyright 1998 ENECO. – Inc. Salt Lake City, Utah. – USA, 1998. – P. 441–446.
3. Chernov I.P., Nikitenkov N.N., Puchkareva L.N., Kolobov Yu. Change Isotopic Composition of Paladium and Titanium induced by Hydrogen Isotopes // Science and Technol.: Abstr. the Second Russian-Korean Intern. Symp. – Tomsk: TPU, 1998. – P. 164.
4. Чернов И.П. Никитенков Н.Н. Кренинг М. Баумбах Х. Исследования процессов в металлах при насыщении водородом // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: Тез. докл. XXVIII Междунар. конф. – М.: МГУ, 1998. – С. 116.
5. Чернов И. П., Никитенков Н. Н., Крёнинг М, Баумбах Х. Изменение изотопного состава лития в тонкопленочных структурах при насыщении водородом // Физика взаимодействия заряженных частиц с кристаллами: Тез. докл. XXVIII Междунар. конф. – М.: МГУ, 1999. – С. 131.
6. Chernov I. P., Nikitenkov N. N., Puchkareva L. N. et al. Changes in Isotopic Composition of Metals Enriched in Hydrogen // Russian Phys. Journ. – 1999. – V. 42. – № 4. – P. 947–951.
7. Чернов И.П., Никитенков Н.Н., Крёнинг М., Баумбах Х. Изменения изотопного состава лития в тонкопленочных структурах при насыщении водородом // Известия РАН, сер. Физическая. – 2000. – Т. 64. – № 11. – С. 2181–2185.
8. Чернов И.П., Никитенков Н.Н., Крёнинг М., Баумбах Х. Исследования механизма изменения изотопного состава металлов при насыщении водородом // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303(3). – № 11. – С. 62–71.
9. Никитенков Н.Н., Чернова Е.Е. Маркова Н.М. и др. Оценка степени неоднородности распределения примесей по поверхности пластин кремния // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1993. – № 10. – С. 74–78.
10. Никитенков Н.Н., Чернова Е.Е. Карбаинов Ю.А. и др. Некоторые закономерности модификации реальной поверхности кремния электрохимически активированными растворами серной кислоты // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 1996. – № 11. – С. 45–50.
11. Сергеев А.Н., Бамбуров В.Г., Никитенков Н.Н., Швейкин Г.П. Приповерхностное протонно-ионное легирование оксидов: Научные доклады // АН СССР, УрО: Препринт института химии. – Свердловск, 1991. – 90 с.